

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268557

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
C 2 1 D 8/02	D	7217-4K		
9/46	P			
C 2 2 C 38/58				
H 0 1 J 29/07				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-58995

(22) 出願日 平成6年(1994)3月29日

(71) 出願人 000232793

日本冶金工業株式会社  
東京都中央区京橋1丁目5番8号

(72) 発明者 王 昆

神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日  
本冶金工業株式会社研究開発本部技術研究  
所内

(72) 発明者 津田 正臣

東京都中央区京橋1丁目5番8号 日本冶  
金工業株式会社本社内

(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒化処理性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni系合金及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来の黒化処理方法を適用しても、優れた黒化膜を得ることのできる、高ヤング率かつ低熱膨張のシャドウマスク用Fe-Ni系合金を提供する。

【構成】 C : 0.003 ~ 0.02wt%、Si : 0.01 ~ 2.0 wt%、Mn : 0.01 ~ 3.0 wt%、Cr : 1.0 wt%以下、Ni : 25 ~ 45wt%、Nb : 0.01 ~ 1.0 wt%、Al : 0.005 ~ 0.5 wt%以下、N : 0.01wt%以下、O : 0.0060wt%以下、S : 0.01 wt%以下及びP : 0.005 wt%以下を、(C+N) ≤ -0.008 Nb+0.023 の下に含有し、残部Fe及び不可避免的不純物の組成になり、結晶粒度がASTM No. 9 以上としたシャドウマスク用Fe-Ni系合金。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C : 0.003 ~ 0.02wt%、 Si : 0.01 ~ 2.0 wt%、

Mn : 0.01 ~ 3.0 wt%、 Cr : 1.0 wt%以下、  
Ni : 25 ~ 45wt%、 Nb : 0.01 ~ 1.0 wt%、  
Al : 0.005 ~ 0.5 wt%、 N : 0.01wt%以下、  
O : 0.0060wt%以下、 S : 0.01wt%以下および  
P : 0.005 wt%以下を、 $(C+N) \leq -0.008 Nb + 0.023$  の下に含有し、残部Fe及び不可避免の不純物の組成になり、結晶粒度がASTM No. 9 以上であることを特徴とする黒化処理性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni系合金。

【請求項2】 請求項1に記載の成分に、さらに

V : 1.0 wt%以下、 Zr : 0.5 wt%以下、  
Ti : 1.0 wt%以下、 Ta : 1.0 wt%以下、  
Hf : 1.0 wt%以下およびBe : 0.5 wt%以下から選ばれる1種または2種以上の元素を合計で0.001 ~ 1.0 wt%の範囲で含有させたことを特徴とする黒化処理性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni系合金。

【請求項3】 請求項1または2に記載の成分組成になるスラブを1100 ~ 1300℃に加熱後、熱間圧延を施し、圧下率が40%以上の冷間圧延と露点が-20℃以下の雰囲気中で750 ~ 1150℃に加熱後空冷する焼鈍処理とをそれぞれ2回以上行うことにより、結晶粒度をASTM No. 9 以上に調整することを特徴とする黒化処理性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni系合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラーテレビの受像管などに用いられるシャドウマスクの材料、特に黒化処理性に優れたFe-Ni系合金及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、カラーテレビ受像管用のシャドウマスクには、低炭素リムド冷延鋼板や低炭素アルミキルド冷延鋼板が使用されてきたが、近年、これらの材料に比べて低熱膨張特性に優れたFe-Ni系アンバー合金の使用が提案され、現在、工業的規模での採用が増えつつある。

【0003】 ところで、カラー受像管を動作させた際、シャドウマスクの開孔を通過する電子ビームは全体の1/3以下であり、残りの電子ビームはシャドウマスクに射突するため、シャドウマスクは80℃もの高温に加熱される場合がある。このとき、熱膨張による色純度の低下が生じるわけであるが、Fe-Ni系アンバー合金を使用すると、この熱膨張は軽減される。

【0004】 しかし、Fe-Ni系アンバー合金は本質的に酸化し難いため、従来の低炭素系のシャドウマスク材に比べて、プレス成形性及び黒化処理性に劣るという大きな問題を抱えていた。このうち、プレス成形性は種々の方策により、解決がはかられている。

【0005】 一方、黒化処理性とは、シャドウマスクに

射突する電子を吸収させて散乱電子の発生を抑えることによって、画面の色純度の低下を防止するために、水蒸気中または大気中で600 ~ 1000℃に保持して表面に酸化膜を形成してシャドウマスクの表面を黒化させる処理において、その酸化膜の均一性、黒色度および密着性などを指す。この黒化処理性は、酸化膜の放射率( $\epsilon$ )で評価され、この放射率( $\epsilon$ )が高いと、シャドウマスクの熱放散を促進して温度上昇を抑えることができる。一般に、この放射率 $\epsilon$ は0.7以上が適切であると言われている。

【0006】 そして、この黒化処理性がFe-Ni系アンバー合金で劣る原因は、Fe-Ni系アンバー合金中に含まれた酸化し難いNiによるものと考えられている。すなわち、このNiがFeの酸化を阻害することによって、黒化処理性の指標となる放射率(黒色度)が低下するものとされているのである。

【0007】 従来、黒化処理性を向上するために、SiとMnの含有量を抑えることが、特開昭63-190147号公報に、また、結晶方位を制御すること( {111} 結晶面の集合度を20%以上にすること)によって、Fe-Ni系アンバー合金の黒化処理性を向上することが、特開平4-341543号公報に、それぞれ開示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらFe-Ni系アンバー合金によるシャドウマスクも、黒化処理性に問題点があった。すなわち、シャドウマスクに射突する電子の反射、散乱が多いと、画面上において色純度が低下するため、シャドウマスクの表面を黒化させて、散乱電子の発生を抑えているわけであるが、Fe-Ni系アンバー合金は、従来のリムド鋼やAlキルド鋼に比べて黒化膜が非常に形成されにくいのである。

【0009】 一方で、シャドウマスク材が、ブラウン管の組み立て時やその後振動により折れたり、またスピーカーからの振動によりマスクが振動しドローミング現象が生じる等の問題もあり、低熱膨張性に加えて、高強度、高ヤング率であることも大切であり、例えばNbの含有によって、Fe-Ni系合金のヤング率を高めることができる。

【0010】 しかし、黒化処理は、黒化により放射率(輻射率)を上げ、シャドウマスクの熱放散を促進し、温度上昇を抑えるために施されるものであるが、特にNbを含有した高ヤング率のFe-Ni系アンバー合金では、Nbが優先酸化するため黒化による膜(以下、「黒化膜」という)が従来のものより薄く、また高輝度化のため、温度上昇が予想より高くなり、合金の低熱膨張特性が減殺されるという不利があった。従って、シャドウマスクには、緻密かつ均質で密着性の高い黒化膜を形成することが肝要である。

【0011】 本発明の主たる目的は、黒化処理性に優れるために、緻密かつ均質で密着性の高い黒化膜を容易に

形成することのできる、シャドウマスク用Fe-Ni系アンバー合金を提供することにある。本発明の他の目的は、良好な黒化処理性に加えて、さらに高ヤング率(11000kgf/mm<sup>2</sup>以上)、低耐力(34kgf/mm<sup>2</sup>以下)で低熱膨張を示すシャドウマスク用Fe-Ni系アンバー合金を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の上述したFe-Ni系アンバー合金の黒化処理性の改善技術の問題点を克服し、全く異なる見地から、Fe-Ni系アンバー合金の黒化処理性を改善しようとするものである。すなわち、Fe-Ni系アンバー合金の黒化処理が板材における結晶粒度によって大きな影響を受けるという新たな知見に基づいて、結晶粒の微細化を図ることによって、黒化処理性を向上させる方法を提案する。

【0013】本発明の要旨構成は、以下に示すとおりのものである。

(1) C : 0.003 ~ 0.02wt%、Si : 0.01 ~ 2.0 wt%、Mn : 0.01 ~ 3.0 wt%、Cr : 1.0 wt%以下、Ni : 25 ~ 45wt%、Nb : 0.01 ~ 1.0 wt%、Al : 0.005 ~ 0.5 wt%、N : 0.01wt%以下、O : 0.0060wt%以下、

S : 0.01wt%以下および P : 0.005 wt%以下を、

(C+N) ≤ -0.008 Nb + 0.023 の下に含有し、残部Feおよび不可避免の不純物の組成になり、結晶粒度がASTM No. 9 以上であることを特徴とする黒化処理性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni系合金。

(2) 上記の成分組成の合金に対し、さらに、V : 1.0 wt%以下、Zr : 0.5 wt%以下、Ti : 1.0 wt%以下、Ta : 1.0 wt%以下、Hf : 1.0 wt%以下およびBe : 0.5 wt%以下から選ばれる1種または2種以上の元素を合計で0.001 ~ 1.0 wt%の範囲内で含有させ、残部Feおよび不可避免の不純物の組成になり、結晶粒度がASTM No. 9 以上であることを特徴とする黒化処理性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni系合金。

(3) 上記の(1) および(2) に記載したシャドウマスク用Fe-Ni系合金の成分組成は、さらに下記のような範囲内のものがより好適である。

C : 0.003 ~ 0.010 wt%、Si : 0.01 ~ 0.20wt%、Mn : 0.01 ~ 0.50wt%、Cr : 0.3 wt%以下、Ni : 30 ~ 40wt%、Nb : 0.10 ~ 0.70wt%、Al : 0.005 ~ 0.20wt%、N : 0.005 wt%以下、O : 0.005 wt%以下、S : 0.005 wt%以下

(4) 上記(2) に記載の合金において、選択的に添加される任意元素(V, Zr, Ti, Ta, HfおよびBe)を2種類以上組合わせて添加するときの好適な組合わせは、次のものが推奨される。

(i) V - (Zr, Ti, Ta, HfおよびBe)のうちの1種または2種以上)

(ii) Zr - (Ti, Ta, HfおよびBe)のうちの1種または2種以上)

(iii) Ti - (Ta, HfおよびBe)のうちの1種または2種以上)

(iv) Ta - (HfまたはBe)

(v) Hf - Be

【0014】また、上記合金は、上記の各成分組成(1) ~ (4) になる合金スラブを、1100 ~ 1300℃に加熱後、熱間圧延を施し、圧下率が40%以上の冷間圧延と露点が-20℃以下の雰囲気中で750 ~ 1150℃に加熱後空冷する焼鈍処理とをそれぞれ2回以上行うことにより、結晶粒度をASTM No. 9 以上に調整することを特徴とする黒化処理性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni系合金を製造する方法である。

#### 【0015】

【作用】次に、本発明の各成分組成の限定理由について、詳しく述べる。

C : 0.003 ~ 0.02wt%

Cは、固溶及び加工硬化による材質の強化に寄与する成分であり、所定の硬さを確保するには、0.003 wt%以上を必要とし、一方0.02wt%を超えると、炭化物が多く析出してエッチング性、プレス成形性及び黒化処理性を悪化するため、0.003 ~ 0.02wt%に限定する。好ましくは、0.003 ~ 0.010 wt%とする。

【0016】Si : 0.01 ~ 2.0 wt%

Siは、合金の精錬に際して、脱酸剤として0.01wt%以上で含有させるが、2.0wt%を超える含有は熱間加工性及び黒化処理性の劣化をまねいて、エッチング穿孔性に悪影響を及ぼすため、0.01 ~ 2.0 wt%に限定した。好ましくは、0.01 ~ 0.20wt%とする。

【0017】Mn : 0.01 ~ 3.0 wt%

Mnは、固溶強化成分であり、さらに合金の精錬に際して、脱酸剤として0.01wt%以上は含有させるが、その効果は3.0 wt%を超えると飽和し、しかも製造時の熱間加工性が本質的に低くなるため、0.01 ~ 3.0 wt%に限定した。好ましくは、0.01 ~ 0.50wt%とする。

【0018】Cr : 1.0 wt%以下

Crは、0.2 %耐力を低下させてプレス成形性を向上する成分であり、0.01wt%以上含有させることが好ましい。しかしながら、その含有量が1.0 wt%を超えると、熱膨張係数が高くなり0.2 %耐力の低下が限度を超える上、比較的活性な元素であるため、多量に含まれると、表面での優先酸化が生じて黒化処理性が劣化するため、1.0 wt%以下とする。好ましくは、0.3 wt%以下とする。

【0019】Ni : 25 ~ 45wt%

Niは、25wt%未満になると、焼鈍状態でもマルテンサイトが生成し、磁性特性、熱膨張及び強度などの諸特性が損われ、一方45wt%を超えると、靱性が劣化し、また飽和磁束密度及び電気抵抗が減少し、原価的にも不利になるため、25 ~ 45wt%の範囲とした。好ましくは、30 ~ 40 wt%とする。

【0020】Nb : 0.01 ~ 1.0 wt%

Nbは、ヤング率を増大させ、また、結晶粒度を著しく微細化することによって靱性、エッチング性及びプレス成形性を向上させるとともに、黒化処理性をも向上させる成分であり、少なくとも0.01wt%、より好ましくは0.10wt%以上の含有が必要である。一方、1.0 wt%を超えると、靱性、プレス成形性及び黒化処理性が劣化するため、上限は1.0 wt%とした。好ましくは、0.10~0.70wt%とする。

【0021】Al: 0.005 ~0.5 wt%以下

Alは、比較的活性な元素であり、多量に含まれると、鋼板表面での優先酸化を生じて黒化処理性を阻害する。さらに、Al系酸化物を増加してエッチング性を阻害するため、0.5 wt%以下とした。しかし、Alは強力な脱酸成分であり、後述するOによる悪影響を回避するために有効な成分であるため、0.005 wt%以上の含有が必要である。好ましくは 0.005~0.20wt%とする。

【0022】N: 0.01wt%以下

Nは、Nb添加を前提とする合金においては、このNbと容易に結合してNbN化合物を形成する。すなわち、合金中にNが多量に含まれていると、熱間加工時にNbNを析出し、一度析出したこのNb窒化物は析出温度が高いために、その後の工程では消失させることが難しくなる。しかも、このNb窒化物が多く析出すると、エッチング性、プレス成形性及び黒化処理性を阻害するため、0.01wt%以下に抑制する。好ましくは 0.005wt%以下とする。

【0023】ここで、本発明においては、C、Nb及びNの含有量を、次式

$$(C+N) \leq -0.008 Nb + 0.023$$

を満足する範囲に、さらに規制する必要がある。すなわち、Nbの含有量に応じてC及びNの含有量を調整し、エッチング性に悪影響を及ぼす炭窒化物の生成を制御することが肝要である。

【0024】O: 0.0060wt%以下

Oは、0.0060wt%を超えると、酸化系介在物が増加し、穿孔不良が生じる上、黒化処理性を劣化するため、0.0060wt%以下、好ましくは、0.0050wt%以下とする。より好ましくは0.0030wt%以下に抑制する。

S: 0.01wt%以下

Sは、0.01wt%を超えると熱間加工性が阻害されるため、0.01wt%以下に抑制した。好ましくは、0.005 wt%以下とする。

P: 0.005 wt%以下

Pは、過剰に含有されると、エッチングむらと穿孔不良の原因となるため、0.005 wt%以下に抑制した。

【0025】さらに、上記の基本成分組成に加えて、本発明では、結晶粒度をASTM No. 9 以上とする必要がある。本発明者らの研究によると、黒化処理した材料の放射率は、その材料の結晶粒度に大きく依存し、とくに結晶粒が小さく（結晶粒度が大きい）なるにつれて、その材料の黒化処理後の放射率が高くなることが判った。す

なわち、優れた黒化処理性、具体的には0.70以上の放射率を得るには、結晶粒度をASTM No. 9 以上に調整することが必要である。

【0026】また、本発明では、上記の基本成分に、V: 1.0 wt%以下、Zr: 0.5 wt%以下、Ti: 1.0 wt%以下、Ta: 1.0 wt%以下、Hf: 1.0 wt%以下及びBe: 0.5 wt%以下から選ばれる1種または2種以上を合計で0.001 ~1.0 wt%の範囲にて含有させることが可能である。すなわち、V、Zr、Ti、Ta、Hf及びBeは、いずれもヤング率を増大させ、また結晶粒を著しく微細化する作用、すなわちNbと同様の作用効果を有し、しかもその作用効果は、各々上記した上限の下に、これらの1種または2種以上を合計で0.001 ~1.0 wt%の範囲で含有することによって発揮される。その他、これらの元素は、プレス成形性と黒化処理性とを一層向上させる上でも有効である。

【0027】次に、本発明に従う合金の製造方法について、詳述する。まず、上記した成分組成に成る合金から溶製したスラブを、1100~1300℃に加熱後、熱間圧延を施し、表面および内部がともに良好な品質の熱延板とする。加熱温度が1100℃未満では、耳割れが生じて歩留りが低下し、一方1300℃を超えると、表面酸化による面割れが発生し、良好な表面性状が得られない。

【0028】その後、圧下率が40%以上の冷間圧延と、露点が-20℃以下、より好ましくは-30℃以下の雰囲気中で750 ~1150℃に加熱後空冷する焼鈍処理とをそれぞれ2回以上行うことによって、結晶粒度をASTM No. 9 以上の整った微細粒に調整する。この結晶粒の微細化によって、製品の靱性及び強度を向上するとともに、優れた黒化処理性、すなわち0.7 以上の放射率が得られる。なお、これらの処理は、冷間圧延、焼鈍処理、冷間圧延、焼鈍処理と交互に行う。それは、冷間圧延によって焼鈍処理時に再結晶を起こさせるためである。また、最初の冷間圧延の前に、900~1200℃の熱処理を施すこともできる。この熱処理は、熱延板の結晶粒度を調整し、その後の圧延、焼鈍処理での結晶粒微細化を効果的に行うためのものである。

【0029】ここで、圧下率が40%未満または冷間圧延と焼鈍処理が1回だと、所定の結晶粒度が確保されずに優れた黒化処理性を得ることができない。さらに、焼鈍温度が750℃未満では十分な再結晶が行われず、一方1150℃を超えると所定の結晶粒度が得られない。また、焼鈍処理の加熱雰囲気における露点を-20℃以下としたのは、Nbの酸化を含め、表面酸化を防止するためである。また、本発明にあつては、冷間圧延と焼鈍処理をそれぞれ2回以上行ったのちに、ダル圧延、歪取り焼鈍を行ってもよい。ダル圧延、歪取り焼鈍は、結晶粒度に大きな影響を与えないからである。

【0030】

【実施例】表1、表2に示す各成分組成の合金を大気誘

導炉で溶製してインゴットを作製し、このインゴットに  
1100~1200℃の熱間鍛造加工を施したのち、圧下率が70  
%の冷間圧延と、露点が-40℃の雰囲気中で950℃に加熱 \*

\* 後に空冷する焼鈍処理とをそれぞれ2回繰り返した。

【0031】

【表1】

合 金 番 号		化 学 成 分 (wt%)													
		C	N	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	Al	その他	P	S	O	C+N	-0.008Nb+0.023
発 明 合 金	1	0.003	0.001	0.03	0.29	35.80	0.11	0.10	0.010		0.0040	0.001	0.0050	0.004	0.0222
	2	0.002	0.002	0.07	0.36	35.62	0.10	0.30	0.015		0.0033	0.003	0.0034	0.004	0.0206
	3	0.002	0.001	0.07	0.35	35.44	0.11	0.48	0.082		0.0040	0.002	0.0049	0.003	0.0192
	4	0.002	0.003	0.07	0.33	35.88	0.11	0.98	0.105		0.0033	0.003	0.0034	0.005	0.0152
	5	0.007	0.001	0.14	0.38	35.99	0.11	0.71	0.071		0.0041	0.002	0.0042	0.008	0.0173
	6	0.010	0.005	0.13	0.35	36.00	0.11	0.49	0.125		0.0023	0.001	0.0039	0.015	0.0191
	7	0.014	0.004	0.12	0.33	35.88	0.13	0.24	0.301		0.0042	0.001	0.0042	0.018	0.0211
	8	0.004	0.001	0.11	0.33	36.01	0.10	0.50	0.185		0.0033	0.001	0.0040	0.005	0.0190
	9	0.003	0.001	0.13	0.31	35.98	0.11	0.61	0.310		0.0035	0.001	0.0050	0.004	0.0181
	10	0.007	0.001	0.08	0.31	35.78	0.11	0.42	0.260		0.0033	0.002	0.0044	0.008	0.0196
	11	0.005	0.001	0.11	0.32	36.10	0.10	0.32	0.410	0.37Ti	0.0041	0.001	0.0048	0.006	0.0204
	12	0.008	0.001	0.08	0.31	35.73	0.10	0.64	0.073	0.12Zr	0.0037	0.002	0.0045	0.009	0.0179
	13	0.006	0.002	0.12	0.31	35.69	0.27	0.51	0.045	0.50V	0.0029	0.001	0.0047	0.008	0.0189
	14	0.009	0.004	0.11	0.31	35.74	0.12	0.55	0.351	0.42Ta	0.0033	0.001	0.0039	0.013	0.0186
	15	0.007	0.003	0.11	0.30	35.82	0.11	0.70	0.025	0.39Hf	0.0036	0.002	0.0049	0.010	0.0174
	16	0.004	0.002	0.11	0.31	35.88	0.11	0.53	0.089	0.11Be	0.0034	0.002	0.0051	0.006	0.0188

【0032】

【表2】

合 金 番 号		化 学 成 分 (wt%)													
		C	N	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	Al	その他	P	S	O	C+N	-0.008Nb+0.023
比 較 合 金	17	0.003	0.002	0.02	0.37	35.43	0.10		0.045		0.0035	0.001	0.0054	0.005	0.0230
	18	0.014	0.004	0.06	0.36	36.03	0.10	0.91	0.113		0.0033	0.002	0.0037	0.018	0.0167
	19	0.011	0.004	0.09	0.31	35.94	0.11	1.20	0.182		0.0040	0.002	0.0036	0.015	0.0184
	20	0.003	0.001	0.07	0.31	36.02	0.10	1.50	0.252		0.0034	0.003	0.0034	0.004	0.0110
	21	0.017	0.005	0.02	0.37	35.43	0.10	0.71	0.352		0.0037	0.003	0.0043	0.022	0.0173
	22	0.018	0.006	0.08	0.31	35.83	0.11	0.40	0.510	0.51Ti	0.0033	0.003	0.0038	0.024	0.0198
	23	0.008	0.012	0.07	0.33	36.26	0.11	0.62	0.410		0.0040	0.003	0.0044	0.020	0.0180
	24	0.009	0.004	0.11	0.35	36.11	0.09	0.40	1.16		0.0033	0.002	0.0038	0.013	0.0198
	25	0.006	0.002	0.11	0.30	35.67	0.11	0.15	0.050	2.71Ti	0.0035	0.003	0.0046	0.008	0.0218
	26	0.016	0.009	0.18	0.30	35.99	0.10	0.40	0.065	0.89Zr	0.0033	0.003	0.0050	0.025	0.0198
	27	0.006	0.002	0.09	0.41	35.60	0.09	0.22	0.159	0.99Be	0.0031	0.003	0.0045	0.008	0.0212
	28	0.014	0.006	0.07	0.31	35.77	0.11	0.46	0.621	1.24V	0.0033	0.001	0.0034	0.020	0.0192
	29	0.019	0.006	0.09	0.29	35.74	0.10	0.52	0.262	0.51Ta, 0.71Hf	0.0034	0.001	0.0049	0.025	0.0188
	30	0.003	0.003	0.07	0.31	35.94	0.11	0.44	0.404	0.80V, 0.25Be	0.0037	0.002	0.0048	0.006	0.0230
	31	0.005	0.004	0.10	0.32	36.05	2.00	0.70	0.151		0.0033	0.003	0.0042	0.009	0.0124

【0033】かくして得られた製品における、機械的特性、エッチング性、熱間加工性及び黒化処理性について調査した結果を、表3に示す。なお、この実施例において、プレス成形性については、特に試験しなかったが、この特性については、11000 kgf/mm<sup>2</sup>以上に高めること、および耐力を34kgf/mm<sup>2</sup>以下とすることで良好にすることが可能となるので省略した。

【0034】上述の機械的特性のうち、まず熱膨張係数は、常温から300℃までの範囲で測定し、その30~100℃の平均値を求めて示し、0.2%耐力はJIS引張試験によって測定し、ヤング率は一端固定撓曲法にて測定した。

【0035】エッチング性は、直径120μmのパターンを用いてフォトエッチングを行い、エッチングされたリンクの断面を走査顕微鏡の2次電子像で観察し、断面が ※50

※明確な場合を良好(○)、断面が乱れている場合は不良(×)として、表中に示した。なお、Nbの化合物がある場合はエッチングされたリンクが真円にならず、かつリンクのエッチング断面に残留するため、エッチング性が悪く、これ以外はエッチング性は良好になる。

【0036】熱間加工性は、インゴットから直径5mm、長さ65mmの試験片を作製し、1100℃で引張り試験を行い、その断面の絞り値で評価した。その基準は90%とし、絞り値が90%以上であれば熱間加工性は良好と言える。

【0037】黒化処理性は、N<sub>2</sub>+2%O<sub>2</sub>の雰囲気中で700℃10分間の黒化処理を施した製品の室温放射率にて評価した。また、表4には、本発明合金組織材料について種々の結晶粒度に調整した製品における、上記室温放射率を示す。

【0038】

【表3】

合金番号	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}$ )	ヤング率 Kg $f$ /mm $^2$	耐力 Kg $f$ /mm $^2$	エッチング性	熱間加工性 (1100℃絞り値)	結晶粒度 No.	黒化処理性 (放射率 $\epsilon$ )	
発 明 合 金	1	1.51	11451	26.5	○	90%	9	0.73
	2	1.64	12173	26.8	○	90%	9	0.72
	3	1.71	13574	29.0	○	90%	9	0.72
	4	2.28	13996	32.3	○	90%	9	0.72
	5	2.01	13721	30.2	○	90%	10	0.74
	6	1.72	13580	29.0	○	90%	10	0.76
	7	1.57	12000	26.0	○	90%	10	0.75
	8	1.71	13600	29.1	○	95%	10	0.73
	9	1.80	13720	29.5	○	95%	10	0.74
	10	1.78	13504	28.5	○	95%	10	0.73
	11	1.71	13580	27.9	○	90%	11	0.72
	12	1.81	13800	30.0	○	90%	11	0.77
	13	1.75	13610	28.5	○	95%	11	0.76
	14	1.30	14000	32.0	○	90%	11	0.78
	15	1.32	14120	33.1	○	90%	11	0.77
	16	1.75	14210	30.4	○	90%	11	0.75
比 較 合 金	17	1.50	10300	25.0	○	90%	9	0.73
	18	2.18	13910	31.4	×	90%	9	0.72
	19	2.58	14169	36.8	×	85%	9	0.65
	20	2.58	14449	37.1	×	80%	9	0.62
	21	2.10	13740	32.0	×	90%	9	0.63
	22	3.70	14010	34.0	×	85%	11	0.60
	23	1.79	13800	30.0	×	55%	10	0.64
	24	8.05	14202	35.8	×	90%	10	0.66
	25	10.88	15631	35.3	×	80%	11	0.67
	26	1.84	14014	38.0	×	80%	11	0.65
	27	8.17	16373	40.0	×	60%	11	0.67
	28	3.20	13710	33.1	×	90%	11	0.68
	29	2.71	14228	38.4	×	70%	11	0.61
	30	5.35	13806	36.0	×	70%	11	0.67
	31	3.70	13540	26.2	○	90%	10	0.66

【0039】

【表4】

黒化処理性 ( $\varepsilon$ )

合 金 番 号		結晶粒度No.					
		7	8	9	10	11	12
発 明 合 金	1	0.64	0.69	0.73	0.76	0.79	0.81
	2	0.64	0.69	0.72	0.75	0.80	0.82
	3	0.64	0.68	0.72	0.76	0.79	0.82
	4	0.63	0.67	0.72	0.75	0.78	0.80
	5	0.64	0.67	0.72	0.74	0.78	0.81
	6	0.64	0.68	0.72	0.76	0.79	0.81
	7	0.62	0.69	0.72	0.75	0.79	0.80
	8	0.58	0.67	0.70	0.73	0.75	0.77
	9	0.60	0.68	0.72	0.74	0.76	0.78
	10	0.57	0.67	0.70	0.73	0.75	0.77
	11	0.54	0.62	0.70	0.70	0.72	0.72
	12	0.63	0.66	0.71	0.74	0.77	0.79
	13	0.61	0.67	0.70	0.73	0.76	0.78
	14	0.62	0.68	0.73	0.74	0.78	0.79
	15	0.61	0.68	0.72	0.74	0.77	0.79
	16	0.61	0.65	0.70	0.73	0.75	0.76

【0040】表3から明らかなように、本発明に従う合金は、必要十分なヤング率(11000kgf/mm<sup>2</sup>以上)及び熱膨張係数が得られ、また耐力は34kgf/mm<sup>2</sup>以下であり、さらにエッチング性、熱間加工性、そして黒化処理性に優れるものであった。また、表4から明らかなように、優れた黒化処理性を維持するには、結晶粒度をASTM No. 9以上にすることが必要である。

【0041】これに対して、比較合金No. 17 はヤング率が低くて防振性に劣り、同No. 18 はNb化合物に関して、 $(C+N) > -0.008 Nb + 0.023$  となるため、エッチング性が劣化する。比較合金No. 19 及び20は、Nbが1.0 wt

\* %を超えるため耐力が高く、黒化処理性が阻害される。

さらに、このNo. 19 は、Nb化合物に関して、 $(C+N) > -0.008 Nb + 0.023$  となるため、プレス成形性及びエッチング性が悪化する。同様に、比較合金No. 21 もNb化合物を形成するため、エッチング性が悪化する。比較合金No. 22 は、Alが適正な範囲を超えるため、エッチング性、黒化処理性が悪化する。比較合金No. 23 は、Nの含有量が高いためNb窒化物を形成しやすく、それ故に、エッチング性と黒化処理性が悪くなる。比較合金No. 24 は、Alが適正な範囲を超えるため、黒化処理性、エッチング性が阻害される。比較合金No. 25 は、Tiが1.0 wt%を超えるため熱膨張係数が高く、また耐力が高くて黒化処理性及びプレス成形性が阻害され、またTiの化合物を形成するためエッチング性も悪くなる。比較合金No. 26 は、Zrが0.5 wt%を超えるため耐力が高くてプレス成形性が阻害され、またZrの化合物を形成するため黒化処理性及びエッチング性も悪くなる。比較合金No. 27 は、Beが0.5 wt%を超えるため耐力が高くてプレス成形性が阻害され、またBeの化合物を形成するため黒化処理性及びエッチング性も悪くなる。比較合金No. 28 は、Al及びVの含有量が適正量を超えて、その化合物を形成するため、黒化処理性及びエッチング性も悪くなる。比較合金No. 29 は、Ta及びHfの含有量が1.0 wt%を超えるため耐力が高くてプレス成形性が阻害され、またTa及びHfの化合物を形成するため黒化処理性及びエッチング性も悪くなる。比較合金No. 30 は、V及びBeの含有量が1.0 wt%を超えるため、耐力が高く、エッチング性、黒化処理性が悪くなる。比較合金No. 31 は、Crの含有量が1.0 wt%を超えるため、熱膨張が高くなって、黒化処理性も悪くなる。

【0042】次に、本発明にかかる製造方法の有効性を確かめるために試験したので、その結果を示す。この試験は、表1に示す本発明合金No. 1~5 について、冷間圧延と焼鈍処理を本発明に適合するもの(本発明法No. 1~5)と、適合しないもの(比較法No. 6~11)とを比較したものである。その結果を表5に示すが、本発明の有効性が黒化処理性と結晶粒度No. とによく表れていることが判る。

【0043】

【表5】

\* 40

	No.	合金 No.	熱間圧延 条件	冷間圧延 (圧下率%)	焼鈍処理 (露点 (°C), 温度 (°C).)	冷間圧延 (圧下率%)	焼鈍処理 (露点 (°C), 温度 (°C).)	結晶粒 度No.	黒化処理性 (放射率ε)
本 発 明	1	1	1200°Cに 加熱後 5mm厚の 熱延板を 製造	40	-20 , 900	60	-30 , 950	10	0.76
	2	2		50	-20 , 800	50	-30 , 1000	9	0.72
	3	3		50	-30 , 1000	70	-40 , 1000	9	0.72
	4	4		70	-30 , 1100	40	-40 , 950	10	0.75
	5	5		60	-40 , 1100	70	-40 , 900	11	0.78
比 較 法	6	1		* 30	-20 , 900	60	-30 , 950	8	0.61
	7	2		50	* -20 , 1180	50	-30 , 1000	7	0.59
	8	3		50	-20 , 1000			6	0.60
	9	4		70	-30 , 1100			7	0.63
	10	5		* 30	-40 , 1100	* 30	-40 , 900	8	0.68
	11	5		60	-40 , 1100	70	* -40 , 1200	6	0.66

\* 本発明の範囲外を示す

## 【0044】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、緻密かつ均質で密着性のない黒化膜を形成させるのに有効で、しかも、たとえ従来の黒化処理法を適用しても、前 \*

\* 記黒化処理特性の劣化がなく、そして、低熱膨張でヤング率の高い、シャドウマスク材として最適なFe-Ni系合金を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 谷内 俊彦

神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日  
本冶金工業株式会社研究開発本部技術研究  
所内

※

※(72)発明者 藤原 最仁

神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日  
本冶金工業株式会社研究開発本部技術研究  
所内

(72)発明者 峠 竹弥

神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日  
本冶金工業株式会社研究開発本部技術研究  
所内